

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-162802

(43)Date of publication of application : 06.07.1988

(51)Int.Cl.

B22F 9/22

C01G 49/06

G03G 9/08

(21)Application number : 61-314169

(71)Applicant : TODA KOGYO CORP

(22)Date of filing : 25.12.1986

(72)Inventor : NAKAMURA TATSUYA
KUROKAWA HARUMI
MISAWA HIROMITSU**(54) PRODUCTION OF METALLIC MAGNETIC PARTICLE POWDER CONSISTING ESSENTIALLY OF IRON OF ISOTROPIC SHAPE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the titled metallic magnetic particles of high coercive force and of large saturating magnetization by hydrothermally treating the acidic suspension of β -FeOOH particles under a specified condition, and reducing it by heating.

CONSTITUTION: The acidic suspension containing β -FeOOH particles of $\geq 150 \text{ m}^2/\text{g}$ specific surface area with $< 0.1 \text{ mol concn.}$ is hydrothermally treated in $100\text{W}130^\circ \text{ C temp.}$ to produce hematite particles of uniform sized isotropic shape. These hematite particles are reduced by heating in a reductive gas to produce metallic magnetic particles main component of which is uniform sized and isotropic shaped iron. These metallic magnetic particles are submerged into the liquid of toluene which is evaporated to make stable oxydized films on the surface of the particles lest the particles should be suddenly oxydized when they are taken out in the air. Thus, the metallic magnetic particle powder of about $\geq 2500 \text{ e}$ coercive force and of $\geq 170 \text{ emu/g}$ saturating magnetization is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

6

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-162802

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月6日

B 22 F 9/22
C 01 G 49/06
G 03 G 9/08

3 0 1

A-6554-4K
A-7202-4G
7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の製造法

⑯ 特 願 昭61-314169

⑰ 出 願 昭61(1986)12月25日

⑱ 発 明 者 中 村 龍 哉 広島県広島市安佐北区落合南7-12-8-3
⑲ 発 明 者 黒 川 晴 己 広島県広島市中区国泰寺町2-3-3
⑳ 発 明 者 三 澤 浩 光 広島県広島市安芸区船越5-3-20
㉑ 出 願 人 戸 田 工 業 株 式 会 社 広島県広島市西区横川新町7番1号

明 細 書

1. 発明の名称

等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子を 0.1 mol/l 未満の濃度で含む酸性懸濁液を $100 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度範囲で水熱処理することにより、粒度の均質な等方的形状を呈したヘマタイト粒子を生成させ、該ヘマタイト粒子を還元性ガス中で加熱還元して粒度の均質な等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子とすることとを特徴とする等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の製造法、詳しくは、高い保磁力 H_c と大きな飽和磁化 M_s を有し、しかも、粒度が均質である等方的形状を呈した鉄を主成分と

する金属磁性粒子粉末の製造法に関するものである。

本発明によって製造される等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の主な用途は、静電複写用の磁性トナー用材料粉末及び磁気記録用磁性粒子粉末である。

(従来の技術)

近年における静電複写機の普及はめざましく、それに伴い、現像剤である磁性トナーの研究開発が盛んであり、その特性向上が要求されている。

磁性トナーは、一般に、等方的形状を呈した磁性粒子粉末を合成樹脂中に分散させることにより製造されるが、その特性向上のためには、材料粉末である磁性粒子粉末が、高い保磁力 H_c と大きな飽和磁化 M_s を有し、しかも、粒度が均質であることが必要である。

この現象は、例えば、特公昭57-60765号公報の「……搬送性の向上のためには、磁性トナー粒子の磁化の強さ、即ち、残留磁束 B_r が高いことが必要であり、そのような特性を有する磁気トナー粒子

を得る為には該磁気トナーの原料である粒状磁性粒子粉末ができるだけ大きな飽和磁化 σ_s と高い抗磁力 H_c を有することが必要である。……」なる記載及び特公昭53-21656号公報の「……酸化鉄を現像剤粒子全体に均一に分散させることにより静電潜像の顕像化に必要な帯磁性を得……」なる記載の通りである。

一方、磁氣的に等方性である磁気記録媒体、特に、フロッピーディスクはオフィスコンピュータやワードプロセッサ等の普及に伴い情報の入出力用磁気記録媒体として広く用いられている。フロッピーディスクは、一般にソノシート状のポリエステルベースの片面或いは両面に等方的形状を呈した磁性粒子粉末がコーティングされたディスクである。

近時、磁気記録再生機器の小型軽量化が進むにつれて磁気記録媒体であるフロッピーディスクに対する高性能化の必要性が益々生じてきている。即ち、高記録密度特性及び高出力特性が要求されている。

等方的形状を呈した磁性粒子粉末としては、一般に、マグネタイト粒子、マグヘマイト粒子等の磁性酸化鉄粒子が広く使用されているが、近年、磁気トナー、磁気記録媒体の高性能化に伴い、これら磁性酸化鉄粒子に比べ、高い保磁力 H_c と大きな飽和磁化 σ_s とを有する等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末が注目を浴びており、該粒子の特性向上が強く要求されている。

従来、等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の製造法としては、第一鉄塩水溶液とアルカリとを反応させて得られた水酸化第一鉄を含む反応水溶液に酸素含有ガスを通気することにより、水溶液中からマグネタイト粒子を生成させ、該マグネタイト粒子粉末を還元性ガス中で加熱還元する方法が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

高い保磁力 H_c と大きな飽和磁化 σ_s とを有し、しかも、粒度が均斉である等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、上述した通りの公

知方法により得られた等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の磁気特性は、保磁力 H_c が高々240 Oe程度、飽和磁化 σ_s が高々150 emu/g程度であり、未だ十分なものとは言い難いものである。

また、公知方法による場合には、水溶液中から生成したマグネタイト粒子粉末の粒度は不均斉であり、該マグネタイト粒子を加熱還元することにより得られた鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末も当然不均斉なものとなる。

そこで、高い保磁力 H_c と大きな飽和磁化 σ_s とを有し、しかも、粒度が均斉である等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を得る為の技術手段が強く要望されている。

(問題点を解決する為の手段)

本発明者は、高い保磁力 H_c と大きな飽和磁化 σ_s とを有し、しかも、粒度が均斉である等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を得るべく種々検討を重ねた結果本発明に到達したのである。

即ち、本発明は、比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子を 0.1 mol/l 未満の濃度で含む酸性懸濁液を $100 \sim 130$ °C の温度範囲で水熱処理することにより、粒度の均質な等方的形状を呈したヘマタイト粒子を生成させ、該ヘマタイト粒子を還元性ガス中で加熱還元して粒度の均質な等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末とすることからなる等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の製造法である。

(作 用)

先ず、本発明において最も重要な点は、比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子を 0.1 mol/l 未満の濃度で含む酸性懸濁液を $100 \sim 130$ °C の温度範囲で水熱処理することにより、粒度が均質なヘマタイト粒子を生成させ、該ヘマタイト粒子を還元性ガス中で加熱還元した場合には、高い保磁力 H_c 、殊に、 250 Oe 以上を有し、且つ、大きな飽和磁化 M_s 、殊に、 170 emu/g 以上を有する等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末が得られるという事実である。

の濃度は 0.1 mol/l 未満である。 0.1 mol/l 以上である場合にはヘマタイト粒子が生成しない。

本発明における反応温度は、 $100 \sim 130$ °C である。 100 °C 以下である場合には、 $\beta\text{-FeOOH}$ の溶解が十分に進行しない為ヘマタイト粒子が生成しない。 130 °C 以上である場合にもヘマタイト粒子は生成するが、高圧容器等特殊な装置を必要とする為、工業的、経済的ではない。

本発明における還元性ガス中における加熱還元処理は常法により行うことができる。

また、出発原料であるヘマタイト粒子は、加熱処理に先立って通常行われる Si 、 Al 、 P 化合物等の焼結防止効果を有する物質によってあらかじめ被覆処理しておくことにより、より分散性の優れた等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を得ることができる。

本発明における加熱還元後の鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は周知の方法、例えば、トルエン等の有機溶媒中に浸漬する方法及び還元後の鉄を主成分とする磁性粒子粉末の雰囲気を一且つ不活

性ガスに置換した後、不活性ガス中の酸素含有量を徐々に増加させながら最終的に空気とすることによって徐酸化する方法等により空気中に取り出すことができる。

次に、本発明実施にあたっての諸条件について述べる。

本発明における $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子粉末は、比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが必要である。 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である場合には、粒度が均質なヘマタイト粒子を得ることは困難であり、また、ヘマタイト粒子の生成反応に長時間を要する。 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子粉末は、塩化第二鉄水溶液を $70 \sim 90$ °C の温度範囲で加熱処理することにより加水分解する方法等により得ることができる。

本発明における $\beta\text{-FeOOH}$ を含む懸濁液は、酸性であることが必要であり、酸性でない場合、 $100 \sim 130$ °C の温度領域においては $\beta\text{-FeOOH}$ が安定して生成する為ヘマタイト粒子が生成しない。

本発明における $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子を含む酸性懸濁液

性ガスに置換した後、不活性ガス中の酸素含有量を徐々に増加させながら最終的に空気とすることによって徐酸化する方法等により空気中に取り出すことができる。

(実施例)

次に、実施例並びに比較例により本発明を説明する。

尚、以下の実施例における粒子の平均径は、電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値であり、比表面積は BET 法により測定した値である。

実施例 1

$\text{Fe}^{2+} 0.05 \text{ mol/l}$ を含む FeCl_2 水溶液 500 ml を 80 °C で 30 分間加熱して、黄褐色沈澱粒子を生成させた。この時の懸濁液の pH は 1.3 であった。反応液の一部を抜き取り、水洗、伊過、乾燥して得られた黄褐色粒子粉末の電子顕微鏡写真 ($\times 50,000$) を図 1 に示す。この黄褐色粒子粉末は、X 線回折の結果 $\beta\text{-FeOOH}$ であり、比表面積は $190 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

上記 0.05 mol/l の $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子を含む pH 1.3 の

酸性懸濁液を密閉容器中に入れ、125℃で15時間水熱処理して赤褐色沈澱を生成させた。赤褐色沈澱を水洗、伊過、乾燥して得られた粒子粉末は、図2に示すX線回折に示す通りヘマタイトであり、図3に示す電子顕微鏡写真(×20,000)から明らかな通り、平均粒子径が0.6μmの等方的形状を呈した粒子であり、粒度が均斉で、且つ、個々の粒子が独立した粒子であった。

上記ヘマタイト粒子粉末70gを1ℓのレトルト還元容器中に投入し、駆動回転させながらH₂ガスを毎分10ℓの割合で通気し、還元温度420℃で還元した。

還元して得られた等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、空気中に取り出した時急激な酸化を起こさないように、一旦、トルエン液中に浸漬して、これを蒸発されることにより、粒子表面に安定な酸化被膜を施した。

このようにして得られた鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、平均径0.6μmの等方的形状を呈した粒子であり、粒度

還元して得られた等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、空気中に取り出した時急激な酸化を起こさないように、一旦、トルエン液中に浸漬して、これを蒸発されることにより、粒子表面に安定な酸化被膜を施した。

このようにして得られた鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、平均径0.15μmの等方的形状を呈した粒子であり、粒度の均斉なものであった。また、磁気測定の結果、保磁力H_cは、280 Oe、飽和磁化σ_sは、177.5emu/gであった。

比較例1

Fe⁺⁺ 1.5mol/ℓを含む硫酸第一鉄水溶液20ℓを、あらかじめ、反応器中に準備された3.45-NのNaOH水溶液20ℓに加え(Fe⁺⁺に対し1.15当量に該当する。)、pH12.8、温度90℃においてFe(OH)₂を含む第一鉄塩水溶液の生成を行った。

上記Fe(OH)₂を含む第一鉄塩水溶液に温度90℃において毎分100ℓの空気を220分間通気してマグネタイト粒子粉末を生成した。

の均斉なものであった。また、磁気測定の結果、保磁力H_cは、263 Oe、飽和磁化σ_sは、187emu/gであった。

実施例2

β-FeOOHを生成する際のFeCl₃濃度を0.01mol/ℓとした以外は実施例1と同様にして比表面積が240 m²/gのβ-FeOOHを得た。

上記0.01mol/ℓのβ-FeOOH粒子を含むpH1.4の酸性懸濁液を密閉容器中に入れ、105℃で12時間水熱処理して赤褐色沈澱を生成させた。赤褐色沈澱を水洗、伊過、乾燥して得られた粒子粉末は、X線回折の結果ヘマタイトであり、図4に示す電子顕微鏡写真(×20,000)から明らかな通り、平均粒子径が0.15μmの等方的形状を呈した粒子であり、粒度が均斉で、且つ、個々の粒子が独立した粒子であった。

上記ヘマタイト粒子粉末70gを1ℓのレトルト還元容器中に投入し、駆動回転させながらH₂ガスを毎分10ℓの割合で通気し、還元温度400℃で還元した。

得られたマグネタイト粒子粉末は、図5に示す電子顕微鏡写真(×20,000)から明らかな通り、平均径0.2μmの等方的形状を呈した粒子であった。

上記マグネタイト粒子を実施例1と同様にして加熱還元し、更に、粒子表面に安定な酸化被膜を施した。

このようにして得られた鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、平均径0.2μmの等方的形状を有する粒子であり、粒度が不均斉なものであった。また、磁気測定の結果、保磁力H_cは236 Oe、飽和磁化σ_sは147 emu/gであった。

(発明の効果)

本発明における等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の製造法によれば、前出実施例並びに比較例に示した通り、高い保磁力H_cと大きな飽和磁化σ_sとを有し、しかも、粒度が均斉である等方的形状を呈した鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末であるので、静電複写用の磁性

トナー用材料粉末及び磁気記録用磁性粒子粉末として好適なものである。

4. 図面の簡単な説明

図1、図3乃至図5は、いずれも電子顕微鏡写真であり、図1は、実施例1でヘマタイトを生成する際に用いた β -FeOOH粒子粉末、図3及び図4は、それぞれ実施例1及び実施例2で得られたヘマタイト粒子粉末、図5は比較例1で得られたマグネタイト粒子粉末である。

図2は、実施例1で得られたヘマタイト粒子粉末のX線回折図である。

特許出願人

戸田工業株式会社

